Über die

Einwirkung des Sulfurylchlorids

und

einiger Sulfochloride

auf Phenylhydrazin.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Friedrich Meister

aus Friedrichroda i. Thür.

Leipzig, Duncker & Humblot, 1896.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Seinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. Töhl.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0155

Einleitung.

Das Sulfurylchlorid, welchem die Konstitution Cl_2SO_2 zukommt, wird am besten nach der Angabe von Melsens[1]) erhalten, indem man die beiden Gase SO_2 und Chlor in Eisessig leitet und das Additionsprodukt der fraktionierten Destillation unterwirft. Es bildet eine fast farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von dem spec. Gewicht 1,659 bei 20° C. und siedet nach der Angabe von Behrend[2]) bei 70°, jedoch soll es nach anderen Angaben bei 69,9°, 70—71°, 72—73° und auch bei 77° sieden. Das Sulfurylchlorid ist ein äufserst reaktionsfähiger Körper und vermag in doppelter Weise zu reagieren, einerseits chlorierend unter Abspaltung der SO_2 Gruppe, andrerseits als Säurechlorid. So wirkt, wie R. Behrend[3]) feststellte, das Sulfurylchlorid auf sekundäre Aminbasen der Fettreihe und der aromatischen Reihe in verschiedener Weise ein. R. Behrend erhielt durch Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Aminbasen der Fettreihe substituirte Sulfamide

$$SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 4NHR_2 = SO_2\begin{matrix}NR_2\\NR_2\end{matrix} + 2HClNHR_2.$$

[1]) C. rend. 76, 92.
[2]) Ber. 8, 1004.
[3]) Ber. 17, 9, C. Annal. 222, 116—136.

Wandte er statt der freien Amine die salzsauren Salze an, so wurde nur ein Cl Atom durch den Amidrest ersetzt und es entstanden Amidosulfurylchloride

$$SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + HClNHR_2 = SO_2\begin{matrix}Cl\\NR_2\end{matrix} + 2HCl.$$

So erhielt Behrend z. B. aus Dimethylamin Tetramethylsulfamid

$$SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 4NH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = SO_2\begin{matrix}N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\end{matrix} + 2HCl\,NH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

aus dem salzsauren Dimethylamin Dimethylamidosulfurylchlorid

$$SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + HClNH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = SO_2\begin{matrix}Cl\\N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{matrix} + 2HCl.$$

Bei der Einwirkung des Sulfurylchlorids auf aromatische Amine konstatierte R. Behrend nur chlorierende Wirkung. Er erhielt aus Diphenylamin nur Chlorierungsprodukte. Auch mit Anilin reagiert das Sulfurylchlorid in der eben beschriebenen Weise unter Bildung von Trichloranilin[1]), Dimethylanilin giebt Dichlordimethylanilin[1]) Acetanilid Mono und Dichloracetanilid. Aus Resorcin erhielt Reinhard[2]) Mono-, Di- und Trichlorresorcin und Allihn[3]) aus Acetessigester und Sulfurylchlorid Mono- und Dichloracetessigester. Dafs das Sulfurylchlorid auf aromatische Körper vielfach chlorierende Wirkung zeigt, wird auch durch die Untersuchungen der Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Benzolkohlenwasserstoffe von A. Töhl und O. Eberhard[4]) bewiesen. Dieselben erhielten aus Benzol Monochlorbenzol, aus Toluol, Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Durol, Naphthalin, Chlorierungsprodukte, und zwar je nach den Versuchsbedingungen Chlorierung im Kern und in der Seitenkette. Neben den Chlorierungsprodukten entstanden auch Sulfochloride und Sulfone, besonders bei Anwendung von Aluminiumchlorid. So wurde

[1]) Ber. 11, 149.
[2]) Ber. 10, 1525.
[3]) Ber. 11, 567.
[4]) Ber. 26, 2940.

aus Benzol und Sulfurylchlorid nach Zusatz von kleinen Mengen Aluminiumchlorid sowohl Monochlorbenzol als auch reichliche Mengen Benzolsulfochlorid neben wenig Sulfobenzid erhalten. Das Toluol wurde einerseits sowohl im Kern als auch in der Seitenkette chloriert, andrerseits wurde unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid das p. Tolnolsulfochlorid und wenig des p. Toluolsulfons erhalten. Das Metaxylol wurde ebenfalls je nach Mitwirkung des Sonnenlichtes sowohl im Kern als auch in der Seitenkette chloriert, bei Anwendung von Aluminiumchlorid entstand das Sulfochlorid. Ein reines Sulfon konnte hier nicht isoliert werden, wohl aber läfst sich das Paraxylol durch Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid in das Sulfon überführen. Ein ähnliches Verhalten zeigten die übrigen Kohlenwasserstoffe.

Ferner wurde von A. Töhl und Fr. Framm[1]) die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Piperidin gezeigt. Dieselben konstatierten in diesem Falle eine den sekundären Aminbasen der Fettreihe analoge Reaktion und erhielten als Produkt das Sulfopiperidid

$$SO_2\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} + 4\,C_5H_{10}NH = SO_2\begin{matrix}\diagup N\,C_5H_{10}\\ \diagdown N\,C_5H_{10}\end{matrix} + 2\,C_5H_{10}NH\,H\,Cl.$$

Das Sulfurylchlorid tritt also hier als Säurechlorid auf.

Es lag nun der Gedanke nahe, dafs das Sulfurylchlorid auch auf Phenylhydrazin wie beim Piperidin als Säurechlorid reagieren würde. Die Säurechloride wirken nämlich auf Phenylhydrazin so ein, dafs das Chloratom des Chlorids mit einem Wasserstoffatome des Phenylhydrazins Salzsäure bildet bez. salzsaures Phenylhydrazin und der Säurerest sich mit dem Phenylhydrazinrest zu einem Säurehydrazid vereinigt. So reagiert z. B. Benzoylchlorid mit Phenylhydrazin im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_5CO\,Cl + 2\,C_6H_5NH\,NH_2 =$$
$$C_6H_5CO\,NH\,NH\,C_6H_5 + C_6H_5NH\,NH_2\,H\,Cl.$$

---

[1]) Ber. 27, 2012.

Wenn nun das Sulfurylchlorid bei seiner Einwirkung auf Phenylhydrazin nach obiger Annahme reagiert, nämlich als Säurechlorid, so würde die Reaktion im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen:

$$SO_2\begin{matrix}\swarrow Cl \\ \searrow Cl\end{matrix} + 4\,C_6H_5NH\,NH_2 = SO_2\begin{matrix}\swarrow NH\,NH\,C_6H_5 \\ \searrow NH\,NH\,C_6H_5\end{matrix} + 2\,C_6H_5NH\,NH_2\,H\,Cl.$$

Um dies zu konstatieren, wurden folgende Versuche angestellt.

Experimenteller Teil.

10 gr Sulfurylchorid (1 Mol.) liefs ich auf 32 gr Phenylhydrazin (4 Mol.) einwirken, nachdem letzteres mit ungefähr der zehnfachen Menge und ersteres mit ungefähr der dreifachen Menge über Natrium getrockneten Äthers verdünnt war. Während das Phenylhydrazin in Eiswasser gekühlt wurde, wurde das Sulfurylchlorid durch einen Scheidetrichter unter beständigem Umschütteln des Kolbens tropfenweise zugelassen. Es schied sich sofort salzsaures Phenylhydrazin ab, und die Flüssigkeit färbte sich anfangs gelblich, nahm jedoch dann eine mehr rötliche Farbe an. Zur Entfernung des salzsauren Phenylhydrazins wurde das Reaktionsgemisch mit viel Wasser und etwas verdünnter Essigsäure im Scheidetrichter mehrmals durchgeschüttelt — letzteres setzte man deswegen zu, um etwa unverändertes Phenylhydrazin in Lösung zu bringen — und die ätherische Lösung von der wässerigen abgehoben. Diese Operation mufste mehrmals wiederholt werden, um das Salz vollständig zu entfernen. Aus der ätherischen Lösung wurde der Äther im Wasserbade überdestilliert und als Rückstand ein rötliches Öl erhalten, welches erst nach längerem Stehen fest wurde.

Bisweilen gelang es auch, durch Anwendung einer

Kältemischung das Öl nach kurzer Zeit zum Erstarren zu bringen. Vollständig fest wurde es jedoch nie, sondern es haftete den festen Bestandteilen noch ein schmieriges Öl an, welches durch Aufstreichen auf poröse Platten entfernt wurde. Dieses so erhaltene Rohprodukt wurde aus verdünnter Essigsäure mehrmals umkrystallisiert und als rote Krystallblättchen zur Analyse rein erhalten. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 67°.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Schwefel war nicht nachzuweisen.

Stickstoffbestimmung:

0,1468 gr Substanz ergaben bei 745 mm Barometerstand und 12° Temperatur

27 ccm = 21,3 % Stickstoff.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1654 gr Substanz ergaben

0,4310 gr CO_2 = 71,04 % Kohlenstoff und

0,1150 gr H_2O = 7,72 % Wasserstoff.

Es war durch die Analyse bewiesen, dafs der gesuchte Körper, das Hydrazid der Schwefelsäure, nicht entstanden war, den Analysen nach mufste ein Körper entstanden sein, der mit dem von Emil Fischer bereits aus Acetaldehyd und Phenylhydrazin dargestellten Acetaldehydphenylhydrazon[1]) identisch zu sein schien. Emil Fischer sagt über diesen Körper, dafs derselbe an der Luft sich sehr leicht zersetze, in der That zeigte dasselbe Verhalten auch das aus Sulfurylchlorid und Phenylhydrazin erhaltene Produkt. Sobald derselbe einige Tage an der Luft gestanden hatte, wurden die Krystalle feucht, und es konnte sogar deutlich der Geruch nach Aldehyd wahrgenommen werden.

Man konnte nun sowohl aus den Eigenschaften als auch aus den Analysen den Schlufs ziehen, dafs der so erhaltene Körper mit dem Acetaldehydphenylhydrazon identisch war. Hiernach mufste die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phenylhydrazin eine derartige sein, dafs das Sulfurylchlorid

[1]) Annal. 190, 136.

bereits auf den Äther, der als Lösungsmittel angewandt war, so einwirkt, dafs aus dem Äther zum Teil Aldehyd entsteht, und letzterer sich mit Phenylhydrazin zu dem Hydrazone vereinigt. Um diese Annahme zu beweisen, wurden 10 gr Sulfurylchlorid mit 150 gr über Natrium getrocknetem Äther am Rückflufskühler im Wasserbade 2—3 Stunden erhitzt. Es war schweflige Säure deutlich wahrzunehmen; um Aldehyd nachzuweisen, wurde die Flüssigkeit im Wasserbade überdestilliert. Da der Aldehyd sehr leicht flüchtig ist, wurden nur die ersten Tropfen des Destillates verwandt, die zugleich mit übergegangene schweflige Säure durch Natriumcarbonat beseitigt und der Aldehyd durch ammoniakalische Silberlösung nach Zusatz von etwas Natronlauge nachgewiesen. Da nun in dem auch gereinigten Äther immer noch Spuren von Aldehyd nachzuweisen sind, wie von Lassar-Cohn [1]) gezeigt worden ist, so könnte man obige Reaktion wohl hierauf zurückführen. Jedoch trat dieselbe so klar und deutlich auf, dafs sie kaum durch Spuren von Aldehyd hervorgerufen sein konnte, und man infolgedessen zu der Annahme, dafs durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Äther zum Teil Aldehyd entsteht, wohl berechtigt sein kann.

Um den gesuchten Körper zu erhalten, wurde zu einem anderen Lösungsmittel, nämlich Benzol, übergegangen. Es wurde in derselben Weise verfahren; 10 gr Sulfurylchlorid (1 Mol.) wurden zu 32 gr Phenylhydrazin (4 Mol.) unter Kühlung durch Wasser, beides mit über Natrium getrocknetem Benzol verdünnt, tropfenweise zugelassen. Es schied sich sofort salzsaures Phenylhydrazin ab, und die Flüssigkeit, anfangs auch gelblich gefärbt, nahm dann meistens eine dunklere Farbe an. Zur Entfernung des salzsauren Phenylhydrazins wurde das Gemisch mit Wasser und etwas verdünnter Essigsäure — letztere wurde hinzugefügt, um überschüssiges Phenylhydrazin zu entfernen — öfters im Scheidetrichter durchgeschüttelt und die Benzol-

[1]) Annal. 284, 226—232.

lösung abgehoben. Das Benzol wurde im Wasserbade abdestilliert und als Rückstand eine ziemlich feste Masse erhalten. Dieselbe wurde auf poröse Platten gestrichen und aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Die so erhaltenen fast weifsen Krystallblättchen zeigten den Schmelzunkt 150°.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Schwefelbestimmung:

0,1794 gr Substanz ergaben 0,1702 $BaSO_4$ = 0,0233 gr S = 12,98 % S.

Stickstoffbestimmung:

0,1517 gr Substanz ergaben bei 763 mm Barometerstand und 14° Temperatur 14,5 ccm = 11,28 % N.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

0,1916 gr Substanz ergaben

0,4110 gr CO_2 = 58,50 % C

und

0,1004 gr H_2O = 5,78 % H.

Aus den Analysen ging hervor, dafs der gesuchte Körper wiederum nicht entstanden war, sondern das Phenylbenzolsulfazid[1]), welches von Emil Fischer durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Phenylhydrazin erhalten war. Der aus Sulfurylchlorid und Phenylhydrazin in Benzollösung dargestellte Körper zeigte auch dieselben Eigenschaften, wie das von Emil Fischer aus Benzolsulfochlorid dargestellte Phenylbenzolsulfazid; er wurde durch Natronlauge auch erst beim Erwärmen gespalten und reducierte ebenso Fehlingsche Lösung erst beim Erwärmen. Dafs in diesem Falle das Lösungsmittel irgend welchen Einflufs ausgeübt hätte, schien ausgeschlossen, denn es ist von A. Töhl und O. Eberhard[2]) gezeigt worden, dafs das Sulfurylchlorid auf Benzol erst bei einer Temperatur von 160—170° einwirkt.

Ferner wurde ein Versuch gemacht, das Sulfuryl-

[1]) Ber. 8, 1007.
[2]) Ber. 26, 2941.

chlorid ohne Anwendung eines Lösungsmittels auf Phenylhydrazin einwirken zu lassen. Ein direkter Zusatz, wenn auch tropfenweise, ist unmöglich, da die Reaktion zu stürmisch verläuft. Auch der Versuch, Sulfurylchlorid im evakuierten Exsiccator allmählich verdampfen und so auf Phenylhydrazin einwirken zu lassen, führte zu keinem Resultate. Eine Reaktion war wohl eingetreten, jedoch war aufser salzsaurem Phenylhydrazin nichts Fafsbares entstanden.

Endlich liefs man Sulfurylchlorid auf Phenylhydrazin noch in Petroleumätherverdünnung einwirken. Dies hat jedoch den Nachteil, dafs Phenylhydrazin sich nicht in Petroleumäther löst. Es wurde in derselben Weise verfahren wie bei den früher angewandten Lösungsmitteln, und als Resultat ein Körper erhalten, der mit dem aus Benzollösung erhaltenen identisch war. Derselbe zeigte den Schmelzpunkt 150°, und eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1694 gr Substanz ergaben bei 754 mm Barometerstand und 11° Temperatur 16 ccm = 11,17 % N.

Es war somit bewiesen, dafs durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phenylhydrazin das Phenylbenzolsulfazid entsteht.

Zusammenstellung der Analysen des Phenylbenzolsulfazids.

	Berechnet:	Gefunden:
C.	58,06 %	58,50 %
H.	4,84 %	5,78 %
N.	11,29 %	11,28 %
S.	12,90 %	12,98 %.

Dieser Körper war, wie bereits erwähnt, von Emil Fischer durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Phenylhydrazin erhalten worden. Da die homologen Benzolkohlenwasserstoffe nach dieser Richtung noch nicht untersucht worden waren, und der Gedanke nahe lag, dafs die Hydrazide der isomeren Kohlenwasserstoffe nicht un-

wesentlich im Schmelzpunkte von einander abweichen würden und somit eine leichtere Trennung derselben erreicht werden könnte, so wurden die Isomeren der Dimethyl-, Trimethylbenzole und des Naphthalins in diesem Sinne untersucht.

Phenylmetaxylolsulfazid.

Metaxylolsulfonsaures Natrium wurde in einer Reibschale mit Phosphorpentachlorid zusammengerieben. Die Reaktion trat sofort ein. Phosphorpentachlorid wurde so lange zugesetzt, bis ein weiterer Zusatz keine Reaktion mehr hervorrief. Zur Entfernung des überschüssigen Phosphorpentachlorids und des entstandenen Phosphoroxychlorids wurde das Reaktionsgemisch allmählich mit Wasser versetzt und das Sulfochlorid hierauf mit Äther ausgezogen. Es krystallisierte aus dem Äther mit dem Schmelzpunkt 34° [1]).

10 gr Metaxylolsulfochlorid (1 Mol.) wurden zu 11 gr Phenylhydrazin (2 Mol.), beides in Äther gelöst, allmählich zugesetzt. Es schied sich sofort salzsaures Phenylhydrazin aus, und nach ca. zwei Stunden war die Reaktion beendet. Der Krystallbrei wurde abgesaugt und zur Entfernung des salzsauren Phenylhydrazins längere Zeit mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Die Krystallblättchen zeigten den Schmelzpunkt 146—147°. Aus der ätherischen Lösung wurde derselbe Körper in folgender Weise gewonnen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser und etwas verdünnter Essigsäure zur Entfernung des über-

[1]) O. Jacobsen. Ber. 11, 20.

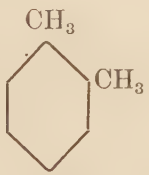
schüssigen Phenylhydrazins im Scheidetrichter geschüttelt und von der wässrigen Lösung abgehoben. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert und zeigte denselben Schmelzpunkt. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2504 gr Substanz ergaben bei 754 mm Barometerstand und 12° Temperatur

22,2 ccm = 10,44 % N.
Berechnet 10,14 %.

Das Phenylmetaxylolsulfazid wurde von Natronlauge in der Kälte nicht verändert, beim Erhitzen sofort gespalten, und Fehlingsche Lösung erst bei längerem Erhitzen reduciert.

Phenylorthoxylolsulfazid.



Orthoxylolsulfonsaures Natrium wurde mit Phosphorpentachlorid zusammengerieben und hieraus das Sulfochlorid erhalten. Es krystallisierte aus Äther in grofsen Prismen und zeigte den Schmelzpunkt 51—52°[1]).

10 gr Orthoxylolsulfochlorid (1 Mol.) wurden mit 11 gr Phenylhydrazin (2 Mol.), beides mit Äther verdünnt, allmählich zusammengebracht und in der bereits beschriebenen Weise verfahren. Nach Entfernung des salzsauren Salzes wurde der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; aus der ätherischen Lösung wurde derselbe Körper gewonnen. Das Phenylorthoxylolsulfazid hatte den

[1]) O. Jacobsen. Ber. 11, 22.

Schmelzpunkt 156—157°; eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

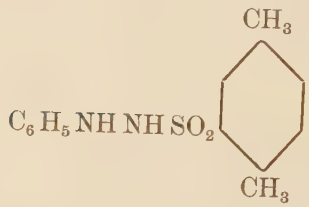
0,1674 gr Substanz ergaben bei 758 mm Barometerstand und 18° Temperatur

15,6 ccm = 10,73 % N.

Berechnet 10,14 %.

Durch Natronlauge wurde dieser Körper beim Erwärmen gespalten und Fehlingsche Lösung beim Erwärmen sofort reduciert.

Phenylparaxylolsulfazid.



Durch Zusammenreiben des paraxylolsulfonsauren Natriums mit Phosphorpentachlorid wurde das Sulfochlorid gewonnen. Dasselbe blieb nach dem Verdampfen des Äthers zunächst als Öl zurück, wurde jedoch beim Abkühlen fest und zeigte den Schmelzpunkt 24—26°[1]).

10 gr Paraxylolsulfochlorid (1 Mol.) wurden zu 11 gr Phenylhydrazin (2 Mol.), in Äther gelöst, nach und nach zugesetzt und sonst in bereits erwähnter Weise verfahren. Der Rückstand wurde aus verdünutem Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Aus der ätherischen Lösung wurde derselbe Körper gewonnen. Das Phenylparaxylolsulfazid hatte den Schmelzpunkt 132°. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1174 gr Substanz ergaben bei 764 mm Barometerstand und 14° Temperatur

10,6 ccm = 10,86 % N.

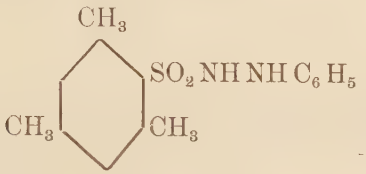
Berechnet 10,14 %.

---

[1]) O. Jacobsen. Ber. 11, 22.

Durch Natronlauge wurde dieser Körper ebenfalls beim Erwärmen gespalten und Fehlingsche Lösung auch erst beim Erwärmen reduciert.

Phenylmesitylensulfazid.



Das Mesitylensulfochlorid wurde durch Zusammenbringen des mesitylen-sulfonsauren Natrium mit Phosphorpentachlorid gewonnen und krystallisierte aus Äther in grofsen keilförmigen Tafeln mit dem Schmelzpunkte 57° [1]).

10 gr Mesitylensulfochlorid (1 Mol.) wurden mit 10 gr Phenylhydrazin (2 Mol.), beides in Äther gelöst, zusammengebracht und in bekannter Weise verfahren. Der Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Aus der Ätherlösung erhielt man denselben Körper. Das Phenylmesitylensulfazid hatte den Schmelzpunkt 127—128°. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1866 gr Substanz ergaben bei 748 mm Barometerstand und 11° Temperatur

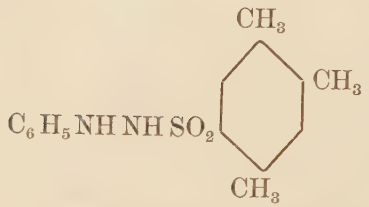
16 ccm = 9,95 % N.

Durch Natronlauge wurde dieser Körper auch beim Erwärmen gespalten und Fehlingsche Lösung auch erst beim Erwärmen reduziert.

---

[1]) Holtmeyer, Z. 1867, 686.

Phenylpseudocumolsulfazid.



Pseudocumolsulfosäure wurde mit Phosphorpentachlorid zusammengerieben, und das Sulfochlorid aus Äther mit dem Schmelzpunkt 61° in grofsen monoklinen Prismen erhalten[1]).

10 gr Pseudocumolsulfochlorid (1 Mol.) wurden zu 10 gr Phenylhydrazin (2 Mol.) allmählich zugesetzt und in derselben Weise verfahren wie früher, jedoch dabei folgende Beobachtung gemacht. Nachdem zur Entfernung des salzsauren Salzes das Reaktionsgemisch mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt war, wurde der Rückstand aus Alkohol, worin derselbe schwer löslich ist, umkrystallisiert, und so ein Körper gewonnen mit dem Schmelzpunkt 178°.

Aus der Mutterlauge schied sich nach Zusatz von Wasser ein zwischen 130—140° schmelzender Körper aus, der auch aus der ätherischen Lösung erhalten wurde.

Analysen:

Eine Stickstoffbestimmung des Phenylpseudocumolsulfazids mit dem Schmelzpunkt 178° ergab folgendes Resultat:

0,1461 gr Substanz ergaben bei 772 mm Barometerstand und 12° Temperatur

11,8 ccm = 9,74 % N.

Berechnet 9,65 %.

Durch Natronlauge wurde der Körper beim Erwärmen gespalten, Fehlingsche Lösung in der Kälte etwas, beim Erwärmen sofort reduziert.

---

[1]) Radloff. Ber. 11, 32.

Stickstoffbestimmung des zwischen 130—140° schmelzenden Körpers:

0,1542 gr Substanz ergaben bei 763 mm Barometerstand und 13° Temperatur

13,21 ccm = 10,15 %.

Berechnet 9,65 %.

Durch Natronlauge wurde der Körper ebenfalls beim Erwärmen gespalten, Fehlingsche Lösung erst bei längerem Erhitzen reduziert.

Die Analysen liefsen also auf das Vorhandensein zweier isomerer Verbindungen schliefsen. Diese merkwürdige Beobachtung, dafs die Pseudocumolsulfosäure mit Phenylhydrazin zwei Körper lieferte, führte zu folgenden näheren Untersuchungen. Es lagen verschiedene Möglichkeiten vor, die das Entstehen einer zweiten Verbindung hätten verursachen können. Es wäre einerseits leicht möglich gewesen, dafs das Imidwasserstoffatom des Phenylhydrazins durch den Sulfosäurerest ersetzt war. In diesem Falle hätte durch Einwirkung von Pseudocumolsulfochlorid auf Natriumphenylhydrazin einer der erhaltenen Körper entstehen müssen, was nicht geschah. Andererseits konnte man an eine isomere Pseudocumolsulfosäure denken, aber auch diese Vermutung bestätigte sich nicht, sondern es ergaben die Untersuchungen, dafs die von Fr. Witte, Rostock, bezogene Pseudocumolsulfosäure mit Mesitylen verunreinigt war. Es wurde zunächst das Anilid der Pseudocomulsulfosäure dargestellt und hierbei in folgender Weise verfahren.

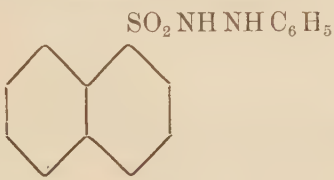
20 gr Pseudocumolsulfochlorid (1 Mol.) wurden allmählich mit 16 gr Anilin (2 Mol.) ohne Anwendung eines Lösungsmittels unter Kühlung durch Eiswasser zusammengebracht. Die Reaktion trat nach kurzer Zeit ein, und das Reaktionsprodukt erstarrte zu einer festen Masse. Das salzsaure Anilin wurde durch Erwärmen mit Wasser entfernt, und der Rückstand in Alkohol gelöst. Es krystallisierte aus dem Alkohol das Pseudocumolsulfanilid mit dem Schmelzpunkt 144—145°; die Mutterlauge wurde ungefähr

zur Hälfte eingedampft und hieraus ein Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt zwischen 120—125° lag. Bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge von dem zuletzt erhaltenen Körper war der Schmelzpunkt noch etwas niedriger 115—118°. Dieser bei 115—118° schmelzende Körper wurde mit conc. Salzsäure im geschlossenen Rohre zwei Stunden auf 180° erhitzt, und der hierdurch entstandene Kohlenwasserstoff mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde aus dem Kohlenwasserstoff mit schwach rauchender Schwefelsäure die Sulfosäure dargestellt. Dieselbe schied sich zum gröfsten Teile, besonders nach Zusatz kleiner Eisstückchen, aus und zeigte den Schmelzpunkt 77°, schien also mit der Mesitylensulfosäure, die auch bei 77° schmilzt, identisch zu sein. Um nichts von der entstandenen Sulfosäure zu verlieren, wurde die ganze Masse mit Baryumcarbonat behandelt, das Baryumsalz mittels Natriumsulfat in das Natriumsalz übergeführt, und letzteres zur Darstellung des Chlorids mit Phosphorpentachlorid zusammengebracht. Das hieraus erhaltene Produkt wurde in einen Überschufs wässriger Ammoniaklösung allmählich eingetragen, und das entstandene Amid nach längerem Stehen abfiltriert. Es krystallisierte aus Wasser in feinen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 147—148°. Das Mesitylensulfamid schmilzt bei 141—142°, während das Pseudocumolsulfamid bei 178° schmilzt. Da zum gröfsten Teile Mesitylensulfamid, verunreinigt mit etwas Pseudocumolsulfamid, entstanden war, so ging hieraus hervor, dafs das bei 115—118° schmelzende, aus Anilin und Pseudocumolsulfochlorid gewonnene Produkt zum gröfsten Teile das Anilid der Mesitylensulfosäure war, welches allerdings einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, nämlich 113°, hat. Letzteres wurde ebenso wie das Anilid der Pseudocumolsulfosäure aus Mesitylensulfochlorid und Anilin dargestellt. Trotz mehrfacher Versuche gelang es nicht, aus Pseudocumolsulfochlorid, hergestellt aus der käuflichen Pseudocumolsulfosäure, und Anilin ein vollständig reines Produkt zu erhalten, da der Schmelzpunkt etwas höher lag

als bei dem reinen Mesitylensulfamid, eine gleiche Beobachtung wie bei dem aus Pseudocumolsulfochlorid und Phenylhydrazin erhaltenen Körper. Das Phenylmesitylensulfazid schmilzt bei 128°; aus dem unreinen Pseudocumolsulfochlorid und Phenylhydrazin resultierte ein Körper, dessen Schmelzpunkt zwischen 130 und 140° lag.

Die Verunreinigung der Pseudocumolsulfosäure mit Mesitylen wurde ferner noch durch die direkt aus der Sulfosäure dargestellten Amide bewiesen. 20 gr Pseudocumolsulfosäure wurden mit Phosphorpentachlorid in einer Reibschale zusammengerieben, und das Reaktionsprodukt unter Kühlung allmählich in einen Überschufs einer wässrigen Ammoniaklösung eingetragen. Nach längerem Stehen wurde das Amid abgesaugt und in Alkohol gelöst. Es krystallisierte zunächst aus der alkoholischen Lösung das Pseudocumolsulfamid mit dem Schmelzpunkt 178°, beim Eindampfen der Mutterlauge ein Körper, dessen Schmelzpunkt bei 154—156° lag. Aus der Mutterlauge dieses Körpers schied sich bei weiterem Eindampfen ein Gemisch von Sulfamid und Ammoniaksalz aus. Letzteres wurde durch Auflösen des erhaltenen Produktes in Natronlauge und Fällen des Sulfamides mit Salzsäure entfernt. Aus Wasser krystallisierte das Sulfamid in feinen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 145—146°, also lag letzterer um 3—4° höher, als bei reinem Mesitylensulfamid.

Phenyl- α Naphtalinsulfazid.



Naphtalinsulfonsaures Natrium wurde mit Phosphorpentachlorid zusammengerieben, und das Sulfochlorid in Blättchen aus Äther mit dem Schmelzpunkt 66° erhalten [1]).

[1]) Maikopar, Z. 1869, 711.

10 gr Naphtalinsulfochlorid (1 Mol.) wurden mit 9 gr Phenylhydrazin (2 Mol.), beides in Äther gelöst, zusammengebracht, und das Phenyl- α Naphtalinsulfazid in bekannter Weise gewonnen.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt 146°. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2416 gr Substanz ergaben bei 755 mm Barometerstand und 12° Temperatur

20 ccm = 9,75 % N.

Berechnet 9,39 %.

Durch Natronlauge wurde der Körper beim Erwärmen gespalten, Fehlingsche Lösung auch erst beim Erwärmen reduciert.

Phenyl- β Naphtalinsulfazid.

Das Sulfochlorid wurde aus dem β naphtalinsulfonsauren Natrium nach dem Zusammenreiben mit Phosphorpentachlorid aus Äther mit dem Schmelzpunkt 76° erhalten[1]).

10 gr β Naphtalinsulfochlorid (1 Mol.) wurden mit 9 gr Phenylhydrazin (2 Mol.) allmählich zusammengebracht, und sonst in derselben Weise verfahren wie früher. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zeigte der entstandene Körper den Schmelzpunkt 155°.

Stickstoffbestimmung:

0,2944 gr Substanz ergaben bei 763 mm Barometerstand und 15° Temperatur

24,2 ccm = 9,66 % N.

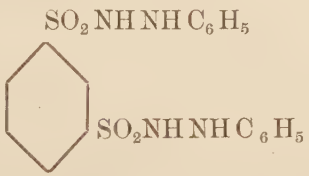
Berechnet 9,39 %.

[1]) Maikopar Z. 1869, 711.

Das Phenyl-β Naphtalinsulfazid wurde durch Natronlauge beim Erwärmen gespalten, Fehlingsche Lösung wurde etwas in der Kälte, beim Erwärmen sofort reduciert.

Die Untersuchung der Hydrazide der Sulfosäuren der Dimethyl, Trimethylbenzole und des Naphtalins war somit beendet; die Isomeren unterschieden sich, wie vermutet, durch den Schmelzpunkt voneinander, jedoch hätte man wohl annehmen können, dafs der Unterschied ein gröfserer sein würde. Es wurde jetzt zu den Disulfosäuren übergegangen und die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Meta-, Ortho- und Paraverbindungen derselben näher untersucht.

Meta-Phenylbenzoldisulfazid.



20 gr benzolsulfonsaures Natrium wurde mit 40 gr Pyrosulfurylchlorid am Rückflufskühler kurze Zeit erhitzt, worauf durch Zusatz von Wasser und Ausschütteln mit Äther das Benzoldisulfochlorid [1]) erhalten wurde.

10 gr Benzoldisulfochlorid wurden mit 8 gr Phenylhydrazin in ätherischer Lösung zusammengebracht. Nach Entfernung des salzsauren Phenylhydrazins wurde der Rückstand aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 158—159°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1874 gr Substanz ergaben bei 758 mm Barometerstand und 18° Temperatur

22 ccm = 13,61 % N.

Berechnet 13,39 % N.

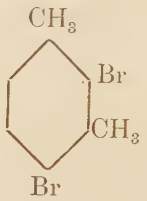
---

[1]) Ber. 16, 483.

Das Phenylbenzoldisulfazid wurde durch Natronlauge beim Erwärmen gespalten, und Fehlingsche Lösung beim Erwärmen reduciert.

Versuche, eine Orthodisulfosäure darzustellen.

Um eine Orthodisulfosäure darzustellen, wurde versucht, das von O. Jacobsen beschriebene flüssige Dibrommetaxylol[1])



zu sulfonieren.

O. Jacobsen hatte dieses Dibrommetaxylol in erheblicher Menge als ein in Kältemischung erstarrendes Öl als Nebenprodukt bei der Darstellung des festen symmetrischen Dibrommetaxylols durch Bromieren des Kohlenwasserstoffes erhalten. Im reinen Zustande siedet es bei 269°, in der Kälte erstarrt es zu einer harten, krystallinischen Masse, die bei —8° schmilzt. Um nun in dieses flüssige Dibrommetaxylol zwei Sulfogruppen einzuführen, wurde dasselbe mit rauchender, krystallisierter Schwefelsäure in folgender Weise behandelt. 20 gr Dibrommetaxylol wurden allmählich in die vierfache Menge rauchender Schwefelsäure eingetragen. Das Reaktionsgemisch erstarrte sehr bald zu einer festen Masse, die allmählich in kleinen Portionen in Eiswasser eingetragen wurde. Es schied sich sofort ein amorphes, weifses Pulver ab, das in Wasser vollständig unlöslich war und ebenso fast unlöslich in Alkohol, Benzol und Äther, wie überhaupt jeder Versuch, dasselbe zu krystallisieren, scheiterte. Die amorphe Masse wurde

[1]) Ber. 21, 2816.

abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und so rein zur Analyse erhalten.

Es war das Dibrommetaxylolsulfosäureanhydrid

$$C_6H(Br)_2(CH_3)_2SO_2 \diagdown O \diagup C_6H(Br)_2(CH_3)_2SO_2$$

entstanden, wie die Analysen ergaben.

Schwefelbestimmung:

0,2140 gr Substanz ergaben
0,1398 gr. $BaSO_4$ = 0,0192 gr S = 8,97 % S.
Berechnet 9,55 %.

Das Anhydrid wurde nur durch kochende Alkalien und auch nur zum gröfsten Teile gelöst, und beim Abkühlen dieser Lösung das Natriumsalz der Sulfosäure erhalten, das O. Jacobsen durch Einwirkung weingeistiger Natronlauge auf das Sulfochlorid erhalten hatte. Eine Analyse des Natriumsalzes zeigte folgendes Resultat:

0,1691 gr Substanz ergaben
0,0314 gr Na_2SO_4 = 0,0103 gr Na = 6,02 % Na.
Berechnet 5,96 %.

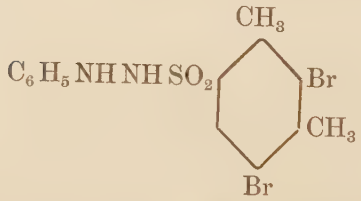
Um die Disulfosäure zu erhalten, wurde das Dibrommetaxylol mit rauchender Schwefelsäure einige Zeit auf 140—150° erhitzt, es tritt sehr bald eine sehr heftige Reaktion ein, aus dem Rückstande war jedoch nichts Fafsbares zu erhalten.

Ferner wurde der Versuch gemacht, durch längeres Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in das erhaltene Dibrommetaxylolsulfosäureanhydrid die Disulfosäure darzustellen. Das überschüssige Schwefelsäureanhydrid wurde auf dem Wasserbade vertrieben, und der Rückstand allmählich in Eiswasser eingetragen. Es blieb ein nicht unbedeutender Rückstand von unverändertem Anhydrid zurück, die Lösung wurde auf das Baryumsalz weiter verarbeitet; die Analysen ergaben jedoch nie stimmende Resultate für die Disulfosäure, und es konnte, wenn über-

haupt, eine Disulfosäure nur in geringer Menge entstanden sein. Es war nicht möglich, auf diese Weise eine Disulfosäure zu erhalten.

Ein weiterer Versuch wurde noch gemacht, indem man auf 20 gr des Dibrommetaxylolsulfosäureanhydrids ca. 80 gr Schwefelsäurechlorhydrin einwirken liefs. Das Anhydrid wurde beim Erwärmen sofort gelöst, und die Flüssigkeit tropfenweise unter Kühlung in Wasser eingetragen. Das entstandene Chlorid wurde mit Äther extrahiert, und die ätherische Lösung zur weiteren Verarbeitung sofort benutzt, indem dieselbe allmählich mit einer ätherischen Lösung von Phenylhydrazin zusammengebracht wurde. Nach Entfernung des salzsauren Phenylhydrazins wurde der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen, prachtvollen Nadeln hatten den Schmelzpunkt 182°. Die Analyse ergab das Resultat, dafs das Phenyldibrommetaxylolsulfazid

$$C_6H(Br)_2(CH_3)_2SO_2NHNHC_6H_5$$



entstanden, also wiederum nicht die Disulfosäure gebildet war.

Stickstoffbestimmung:

0,1878 gr Substanz ergaben bei 765 mm Barometerstand und 12° Temperatur 10,4 ccm N = 6,61 % N. Berechnet 6,45 %.

Der Körper wurde durch Natronlauge beim Erwärmen gespalten, und Fehlingsche Lösung auch erst beim Erwärmen reduciert.

Da bei dem Dibrommetaxylol nur zwei ersetzbare Wasserstoffatome noch vorhanden sind, und durch hin-

reichende Sulfonierung das Entstehen einer Orthodisulfosäure höchst wahrscheinlich war, dieselbe aber trotz der verschiedenen Versuche nie entstand, so läfst sich wohl mit Recht hieraus die Vermutung schliefsen, dafs eine Orthodisulfosäure überhaupt nicht existenzfähig ist. Wirft man einen Blick auf die bis jetzt bekannten, als Orthoverbindungen bezeichneten Disulfosäuren, so gewinnt die eben ausgesprochene Vermutuug noch an Wahrscheinlichkeit.

So erhielt z. B. Drebes[1]) durch Behandeln der Metamidobenzolsulfosäure mit rauchender Schwefelsäure eine Amidobenzoldisulfosäure. Er entfernte die Amidogruppe durch Diazotierung und stellte aus der erhaltenen Disulfosäure das Chlorid und das Amid dar. Das Chlorid schmilzt bei 105°, das Amid bei 233°. Da nun diese Verbindungen einen anderen Schmelzpunkt hatten, als die Chloride und Amide der bekannten Meta- und Parabenzoldisulfosäuren, so zog Drebes hieraus den Schlufs, dafs die entstandene Disulfosäure eine Orthoverbindung sein müfste. Einen direkten Beweis für die Stellung der beiden Sulfogruppen giebt er jedoch nicht an. Ferner erhielt Kornatzky[2]) durch Behandeln von p. Bromtoluoldisulfonsäure mit Natriumamalgam eine vermutliche ortho-Toluoldisulfonsäure, jedoch gaben die Versuche, mit Sicherheit die Stellung der beiden Sulfogruppen nachzuweisen, nicht den gewünschten Aufschlufs. Kornatzky erhielt eine Disulfosäure, deren Chlorid und Amid sich durch den Schmelzpunkt von den bekannten Disulfosäuren unterschieden. Das Chlorid schmilzt bei 86,5°, das Amid über 260°, während Blomstrand und Hakansson[3]), Gnehm und Forrer[4]), Gnehm[5]), Fahlberg[6]), Claesson und Berg[7]) eine Toluol-

---

[1]) Ber. 9, 555.
[2]) Annal. 221, 199.
[3]) Ber. 5, 1084.
[4]) Ber. 10, 542.
[5]) Ber. 10, 1276.
[6]) Ber. 12, 1051.
[7]) Ber. 13, 1170.

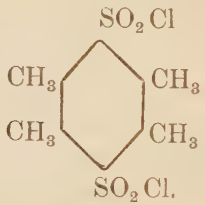
disulfosäure untersuchten, deren Chlorid einen Schmelzpunkt von 52°, und deren Amid einen Schmelzpunkt von 186° aufwies. Nach den beiden letztgenannten Chemikern stehen die beiden Sulfogruppen in Ortho- oder Parastellung. Ferner erwähnen Blomstrand und Hakansson[1]) noch eine Toluoldisulfosäure, deren Chlorid bei 94°, und deren Amid bei 216° schmilzt.

Also auch hier unterschied sich die erhaltene Disulfosäure von den bereits bekannten, aber ein direkter Beweis für die Konstitution war nicht zu erzielen.

Ebenso giebt Victor Meyer bei den von ihm erhaltenen drei isomeren Disulfosäuren des Thiophens nie mit Sicherheit deren Konstitution an, sondern spricht nur Vermutungen aus.

Zur Darstellung einer Paradisulfosäure wurde das Durol verwandt.

Duroldisulfochlorid.



Durol wurde mit rauchender Schwefelsäure (einem Gemisch von Pyroschwefelsäure und gewöhnlich rauchender Schwefelsäure) in der Kälte so lange geschüttelt, bis alles Durol gelöst war. Durch allmähliches Eintragen kleiner Eisstückchen erstarrt das Reaktionsprodukt zu einem Krystallbrei[2]). Die ganze Masse wurde in Wasser gelöst, mit Baryumcarbonat behandelt, und aus dem Baryumsalz mittels Natriumcarbonat das Natriumsalz erhalten. Letzteres wurde mit Phosphorpentachlorid in einer Reib-

[1]) Ber. 5, 1084.
[2]) O. Jacobsen. Ber. 19, 1217.

schale zusammengerieben; die Reaktion tritt nach kurzer Zeit ein. Sobald ein weiterer Zusatz von Phosphorpentachlorid keine Reaktion mehr hervorrief, wurde zur Entfernung des überschüssigen Phosphorpentachlorids und des entstandenen Phosphoroxychlorids das Reaktionsprodukt mit Wasser behandelt, und das Disulfochlorid mit Äther ausgezogen. Es krystallisiert aus Äther in feinen Blättchen mit dem Schmelzpunkt 159—161 °. Es ist in Äther schwer löslich.

Chlorbestimmung:

0,1842 gr Substanz ergaben 0,1554 gr AgCl = 0,0384 gr Cl = 20,84 % Cl. Berechnet 21,14 % Cl.

Schwefelbestimmung:

0,1760 gr Substanz ergaben 0,2530 $BaSO_4$ = 0,0347 gr S = 19,71 % S. Berechnet 19,33 % S.

Um das Phenylduroldisulfazid zu bekommen, wurde in folgender Weise verfahren:

5 gr Duroldisulfochlorid (1 Mol.), die in Äther gelöst waren, wurden in eine ätherische Lösung von 4 gr Phenylhydrazin (2 Mol.) allmählich eingetragen. Das Reaktionsgemisch erstarrte nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei, der abgesaugt wurde, bei der näheren Untersuchung jedoch aufser salzsaurem Phenylhydrazin nichts Faſsbares enthielt. Aus der ätherischen Lösung wurde nach dem Verdunsten des Äthers im evakuierten Exsiccator allerdings ein festes Produkt erhalten, das jedoch aus keinem Lösungsmittel krystallisierte. Es wurde daher mit Benzol mehrmals gewaschen und als ein ziemlich weifses, amorphes Pulver erhalten. Eine Stickstoffbestimmung ergab kein genau stimmendes Resultat; es wurden 1,5 % zu wenig gefunden; so daſs man also ein reines Produkt noch nicht erhalten hatte. Da das Durol nur schwer zugänglich ist und nur wenig hiervon zur Verfügung stand, so muſste von einer näheren Untersuchung des Phenylduroldisulfazids Abstand genommen werden.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und Herrn Professor Dr. A. Töhl, sage ich auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Unterstützung mit Rat und That meinen herzlichsten Dank.

Pierer'sche Hofbuchdruckerei Stephan Geibel & Co. in Altenburg.